

Bibliographic Information

Nonaqueous electrolyte batteries using electrolytes containing self discharge inhibitors. Jinno, Maruo; Uehara, Mayumi; Sakurai, Atsushi; Nishio, Koji; Saito, Toshihiko. (Sanyo Denki Kk, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1996), 5 pp. CODEN: JKXXAF JP 08321312 A2 19961203 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 95-150844 19950524. CAN 126:133588 AN 1997:129574 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 08321312	A2	19961203	JP 1995-150844	19950524

Priority Application

JP 1995-150844	19950524
----------------	----------

Abstract

Li batteries use electrolytes containing LiCF₃SO₃ or LiPF₆ dissolved in high dielectric constant solvent selected from ethylene carbonate, propylene carbonate, and butylene carbonate; where the electrolytes contain 1-20 vol.% additive selected from triethylamine, n-butylamine, aniline, tri-Me hydroxylamine, 1-dimethylamino-2-methoxy ethane, acetonitrile, acrylonitrile, 3-methoxy propionitrile, benzonitrile, nitromethane, nitroethane, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, formamide, N-methyl-2-pyrrolidone, N,N'-dimethyl imidazolidinone, isoxazole, 3,5-di-Me isoxazole, 3-methyl-2-oxazolidone, 1,2,3-oxadiazole, N-Me morpholine, di-Me sulfide, Et Me sulfide, 2-Me thiophene, 1-butane thiol, benzenethiol, di-Me sulfate, di-Et sulfate, di-Me sulfite, di-Et sulfite, butadienesulfone, 3-Me sulfolene, 1,4-thioxane, phenoxathiin, 1,4-thiazine, thiomorpholine, pyridine, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, DMSO, di-Me sulfone, Me Et sulfonate, and di-Me sulfinite. The electrolytes may contain 1,2-dimethoxyethane. Since the additives react with Li in anodes and the solvents and the solutes in the electrolytes to form coatings on the anodes for prevention of the reaction between the electrolytes and the anodes, the batteries have improved storage property. These batteries have long shelf life.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-321312

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 6/16			H 0 1 M 6/16	A
10/40			10/40	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-150844

(22) 出願日 平成7年(1995)5月24日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 上原 真弓

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 桜井 敦志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【構成】エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の高誘電率溶媒を含有する溶媒にトリフルオロメタンスルホン酸リチウム又はヘキサフルオロリン酸リチウムを溶かしてなる非水電解液に、特定の添加剤が1~20体積%添加されている。

【効果】添加剤がリチウムなどと反応して負極の表面に被膜を形成し、この被膜が負極と非水電解液の反応を起こりにくくするので、長期間保存した場合でも自己放電が起こりにくい。このため、本発明電池は、保存特性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムを活性物質とする負極と、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の高誘電率溶媒を含有する溶媒にトリフルオロメタンスルホン酸リチウム又はヘキサフルオロリン酸リチウムを溶かしてなる非水電解液と、セパレータとを備える非水電解液電池であって、前記非水電解液が、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、アニリン、トリメチルヒドロキシルアミン、1-ジメチルアミノ-2-メトキシエタン、アセトニトリル、アクリロニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロエタン、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*、*N*'-ジメチルイミダゾリジノン、イソキサゾール、3, 5-ジメチルイソキサゾール、3-メチル-2-オキサゾリドン、1, 2, 3-オキサジアゾール、*N*-メチルモルホリン、ジメチルスルフィド、エチルメチルスルフィド、2-メチルチオフエン、1-ブタンチオール、ベンゼンチオール、ジメチルサルフェート、ジエチルサルフェート、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、ブタジエンスルホン、3-メチルスルホレン、1, 4-チオキサン、フェノキサチン、1, 4-チアジン、チオモルホリン、ピリジン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、メチルエチルスルホネート及びジメチルスルフィナイトよりなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤を1~20体積%含有することを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】前記非水電解液がさらに1, 2-ジメトキシエタンを含有する請求項1記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液電池に係わり、詳しくは非水電解液電池の保存特性を改善することを目的とした、非水電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウムを活性物質とする負極を備える非水電解液電池が、正極の活性物質を適宜選定することにより高容量化が可能なることから注目されている。

【0003】ところで、リチウムを活性物質とする負極としては、金属リチウム、リチウム合金、炭素材料などが提案されている。

【0004】しかしながら、これらの負極材料は一般に保存中に非水電解液と反応し易く、このためリチウムを負極の活性物質とする非水電解液電池には、長期間保存すると自己放電により放電容量が著しく減少するという問題がある。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされ

たものであって、その目的とするところは、負極と非水電解液との反応に起因する自己放電を抑制することにより、優れた保存特性を有する非水電解液電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液電池（本発明電池）は、正極と、リチウムを活性物質とする負極と、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の高誘電率溶媒にトリフルオロメタンスルホン酸リチウム又はヘキサフルオロリン酸リチウムを溶かしてなる非水電解液と、セパレータとを備える非水電解液電池であって、前記非水電解液が、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、アニリン、トリメチルヒドロキシルアミン、1-ジメチルアミノ-2-メトキシエタン、アセトニトリル、アクリロニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロエタン、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*、*N*'-ジメチルイミダゾリジノン、イソキサゾール、3, 5-ジメチルイソキサゾール、3-メチル-2-オキサゾリドン、1, 2, 3-オキサジアゾール、*N*-メチルモルホリン、ジメチルスルフィド、エチルメチルスルフィド、2-メチルチオフエン、1-ブタンチオール、ベンゼンチオール、ジメチルサルフェート、ジエチルサルフェート、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、ブタジエンスルホン、3-メチルスルホレン、1, 4-チオキサン、フェノキサチン、1, 4-チアジン、チオモルホリン、ピリジン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、メチルエチルスルホネート及びジメチルスルフィナイトよりなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤を1~20体積%含有する。

【0007】本発明電池の非水電解液は特定の添加剤を1~20体積%含有する。添加剤含有率がこの範囲を外れると、保存特性が向上しにくくなる。

【0008】非水電解液の溶媒として、上記高誘電率溶媒に1, 2-ジメトキシエタンを加えた混合溶媒を使用すれば、保存特性をさらに改善することができる。その場合の高誘電率溶媒と1, 2-ジメトキシエタンとの好適な含有比は、体積比で3:7~7:3の範囲である。

【0009】リチウムを活性物質とする負極の具体例としては、リチウム合金（リチウム・アルミニウム合金、リチウム・鉛合金、リチウム・錫合金など）、金属酸化物（ LiNbO_3 など）又は炭素材料（黒鉛、コークス、有機物焼成体など）を負極材料に使用したものが挙げられる。

【0010】本発明は、特定の負極と特定の非水電解液とを備える非水電解液電池の保存特性を改善するべく、

非水電解液として特定の添加剤を所定量含有するものを使用した点にその特徴が有る。したがって、正極、セパレータなどの電池を構成する他の部材については、非水電解液電池用として従来提案乃至実用されている種々のものを使用することができる。また、本発明は、一次電池及び二次電池の両方に適用可能なものである。

【0011】

【作用】非水電解液に含有させた特定の添加剤と、非水電解液中の溶媒・溶質及び負極中のリチウムとが反応して、負極表面に被膜が形成される。この被膜により、負極と非水電解液との反応が起こりにくくなるので、自己放電が抑制される。その結果、長期間保存した場合でも放電容量が減少しにくくなる（保存特性の向上）。なお、被膜は電子導性が良好であるので、負極に被膜が形成されることにより負極における電極反応が阻害されることはない。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変

*更して実施することが可能なものである。

【0013】〔正極の作製〕活物質としての二酸化マンガ（ 375°C で熱処理した二酸化マンガ）と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比80:10:10で混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔上に塗布し、圧延し、直径20mmの円盤状に打ち抜いた後、 150°C で2時間熱処理して、正極を作製した。

【0014】〔負極の作製〕金属リチウム圧延板を直径20mmの円盤状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0015】〔非水電解液の調製〕表1～表6に組成を示す溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）又はヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0016】

【表1】

溶媒組成比（体積比）		溶質	自己放電率（%）
EC:DME	= 50:50	(比較電池)	14
EC:DME:トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	= 47.5:47.5:5	(本発明電池X)	5
EC:DME:n-ブチルピリジニウムテトラフルオロボルテート	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	8
EC:DME:γ-ブチロラクトン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	3
EC:DME:トリメチルフォスフィン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	5
EC:DME:1-ブチルピリジニウム-2-メチルテトラフルオロボルテート	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	4
EC:DME:γ-ブチロラクトン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	4
EC:DME:γ-ブチロラクトン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	5
EC:DME:3-メチルテトラヒドロフラン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	4
EC:DME:γ-ブチロラクトン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	5
EC:DME:ニトロメタン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	4
EC:DME:ニトロメタン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	5
EC:DME:N,N-ジメチルacetamides	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	5
EC:DME:N,N-ジメチルacetamides	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	5
EC:DME:メタノール	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	4
EC:DME:N-メチル-2-ピロリドン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	3
EC:DME:N,N'-ジメチルacetamides	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	3
EC:DME:4-メチル-2-ピロリドン	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	3
EC:DME:3,5-ジメチルacetamides	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	3
EC:DME:3-メチル-2-メチルテトラフルオロボルテート	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	3
EC:DME:1,2,3-トリメチルacetamides	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	4
EC:DME:N-メチルacetamides	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	4

【0017】

【表2】

5

6

溶媒組成比 (体積比)			溶質	自己放電率 (%)
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:2-トリフェニルエーテル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:1-トリフェニルエーテル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:ペンタメチルエーテル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	4
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:3-トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	4
EC:DME:1,4-ビス(トリフェニルメチル)ベンゼン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:7,7,8,8-テトラフルオロ-3,6-ジオキサビロ[3.3.1]ヘプタン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:1,4-ビス(トリフェニルメチル)ベンゼン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	4
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:1,3-ビス(トリフェニルメチル)ベンゼン	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	3
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	3
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:トリフェニルメチル	=47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	4

【0018】

* * 【表3】

溶媒組成比 (体積比)			溶質	自己放電率 (%)
EC	= 100	(比較電池)	LiCF ₃ SO ₃	18
EC:トリフェニルメチル	= 95:5	(本発明電池Y)	LiCF ₃ SO ₃	5

【0019】

※ ※ 【表4】

溶媒組成比 (体積比)			溶質	自己放電率 (%)
EC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiCF ₃ SO ₃	19
EC:DME:トリフェニルメチル	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
PC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiCF ₃ SO ₃	16
PC:DME:トリフェニルメチル	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiCF ₃ SO ₃	14
EC:DME:トリフェニルメチル	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	4
EC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiPF ₆	21
EC:DME:トリフェニルメチル	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiPF ₆	5
PC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiPF ₆	18
PC:DME:トリフェニルメチル	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiPF ₆	5
EC:DME	= 50:50	(比較電池)	LiPF ₆	16
EC:DME:トリフェニルメチル	= 47.5:47.5:5	(本発明電池)	LiPF ₆	4

【0020】

★ ★ 【表5】

溶媒組成比 (体積比)			溶質	自己放電率 (%)
EC:PC:DME	= 1:1:1	(比較電池)	LiCF ₃ SO ₃	14
EC:PC:DME:トリフェニルメチル	= 32:32:32:4	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	4
EC:EC:DME	= 1:1:1	(比較電池)	LiCF ₃ SO ₃	13
EC:EC:DME:トリフェニルメチル	= 32:32:32:4	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	4
PC:EC:DME	= 1:1:1	(比較電池)	LiCF ₃ SO ₃	13
PC:EC:DME:トリフェニルメチル	= 32:32:32:4	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	4

【0021】

☆40☆ 【表6】

添加剤組成比 (体積比)			溶質	自己放電率 (%)
EC:DME:トリフェニルメチル	= 49.95:49.95:0.1	(比較電池)	LiCF ₃ SO ₃	13
EC:DME:トリフェニルメチル	= 49.75:49.75:0.5	(比較電池)	LiCF ₃ SO ₃	12
EC:DME:トリフェニルメチル	= 49.5:49.5:1	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:トリフェニルメチル	= 45:45:10	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:トリフェニルメチル	= 40:40:20	(本発明電池)	LiCF ₃ SO ₃	5
EC:DME:トリフェニルメチル	= 35:35:30	(比較電池)	LiCF ₃ SO ₃	18

【0022】〔電池の組立〕以上の正極、負極及び非水電解液を用いて種々の扁平型の非水電解液電池を組み立てた（電池寸法：直径20.0mm、厚さ2.5mm）。

m)。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに先の非水電解液を含浸させ

7

【0023】〔各電池の自己放電率〕各電池の電池組立直後の25°Cでの放電容量C1及び80°Cで二箇月保存した後の25°Cでの放電容量C2を求めて、各電池の保存後の自己放電率を、下式により算出した。放電容量C1、C2は、全て1kΩの定抵抗で放電して求めたものである。結果を先の表1～表6に示す。なお、表中、ECはエチレンカーボネートを、PCはプロピレンカーボネートを、BCは、ブチレンカーボネートを、またDMEは、1,2-ジメトキシエタンを、それぞれ表す。

【0024】

自己放電率(%) = $(1 - C2/C1) \times 100$

【0025】表1～表5に示すように、特定の添加剤を含有する非水電解液（添加剤含有率はいずれも5体積%）を使用した本発明電池は、添加剤を含有しない溶媒及び溶質が同じ非水電解液を使用した比較電池に比べて、自己放電率が低い。このことから、非水電解液に特定の添加剤を含有させることにより、保存特性に優れた

8

非水電解液電池が得られることが分かる。

【0026】また、表1中の本発明電池Xが、表3中の本発明電池Yに比べて自己放電率が低いことから、高率放電溶媒と1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒を使用することにより、より一層保存特性に優れた非水電解液電池が得られることが分かる。

【0027】さらに、表6に示すように、添加剤含有率を1～20体積%とした場合は、自己放電率が5%と極めて低いものに対して、添加剤含有率がこの範囲を外れると自己放電率が高くなる。このことから、非水電解液の添加剤含有率を1～20体積%の範囲に規制する必要があることが分かる。

【0028】

【発明の効果】添加剤がリチウムなどと反応して負極の表面に被膜を形成し、この被膜が負極と非水電解液の反応を起りにくくするので、長期間保存した場合でも自己放電が起りにくい。このため、本発明電池は、保存特性に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内